This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

QD
481
P3

OSTWALD'S KLASSIKER
DER EXAKTEN WISSENSCHAFTEN.
Nr. 28.

UC-NRLF
$B 241 321

ÜBER DIE

ASYMMETRIE

BEI NATÜRLICH VORKOMMENDEN ORGANISCHEN VERBINDUNGEN

VON

L. PASTEUR.

(1860.)

WILHELM ENGELMANN IN LEIPZIG.

CROCKER

Ankündigung.

Die Klassiker der exakten Wissenschaften umfassen ihrem Na ften, von der Mathemat ndlungen aus den Gebie sik, Chemie (einschlie e.

Physiol. lab. Main Lib.

Die l, o. Professor an der U werden durch hervorrag ften besorgt. Für die L nnen worden: für Astro atik Prof. Dr. Wanger th (München), für Pflanz g), für Physik Prof. Dr.

Der hne etwaige textliche .

E

Nr. 1. H. 30 ₰.

» 2. C. ehrten Verhältnis ungs- und Abstos . (60 S.) 80 ₰.

» 3. J. r Atomtheorie. (18 (30 S.) 50 ₰.

» 4. Ga (52 S.) 80 ₰.

» 5. C. g. v. A. Wange

» 6. E. auf die Lehre von . v. Frey. Mit 1 T

» 7. F. Herausg. von H.

» 8. **A. Avogadro** u. **Ampère,** Abhandlungen zur Molekulartheorie. (1811 u. 1814.) Mit 3 Taf. Herausg. v. W. Ostwald. (50 S.) ℳ 1.20.

» 9. **H. Hess,** Thermochemische Untersuchungen. (1839—1842.) Herausg. v. W. Ostwald. (102 S.) ℳ 1.60.

» 10. **F. Neumann,** D. mathem. Gesetze d. inducirten elektrischen Ströme. (1845.) Herausg. v. C. Neumann. (96 S.) ℳ 1.50.

» 11. **Galileo Galilei,** Unterredungen u. mathematische Demonstrationen über zwei neue Wissenszweige etc. (1638.) 1. Tag mit 13 u. 2. Tag mit 26 Fig. im Text. Aus d. Italien. übers. u. herausg. v. A. v. Oettingen. (142 S.) ℳ 3.—.

» 12. **I. Kant,** Theorie d. Himmels. (1755.) Herausg. v. H. Ebert. (101 S.) ℳ 1.50.

» 13. **Coulomb,** 4 Abhandlgen über d. Elektricität u. d. Magnetismus. (1785-1786.) Übers. u. herausg. v. W. König. Mit 14 Textf. (88 S.) ℳ 1.80.

Fortsetzung auf der dritten Seite des Umschlages.

Ueber die

ASYMMETRIE

bei

natürlich vorkommenden organischen Verbindungen

von

L. PASTEUR.

---

2 Vorträge gehalten am 20. Januar und 3. Februar 1860
in der Société chimique zu Paris

übersetzt und herausgegeben

von

M. und A. Ladenburg.

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1891.

GD
D481
P3
cop.2

CROCKER

Main Lib.

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CAL'FORNIA

Ueber die Asymmetrie bei natürlich vorkommenden organischen Verbindungen.

I.

Zu Ende des Jahres 1808 entdeckte *Malus*, dass das Licht, welches von undurchsichtigen oder durchsichtigen Körpern reflectirt wird, neue, höchst auffallende Eigenschaften zeigt, die es von dem directen, von leuchtenden Körpern ausgehenden Lichte wesentlich unterscheiden.

Malus nannte die Veränderung, die das Licht durch seine Reflexion erleidet, Polarisation. Später bezeichnete man mit dem Namen Polarisationsebene des Strahles die Reflexionsebene selbst, d. h. die Ebene gelegt durch den einfallenden Strahl und durch die auf die reflectirende Fläche gezogene Normale.

Jedoch nicht hierauf beschränkte *Malus* seine Entdeckungen über das polarisirte Licht. Man wusste schon lange, dass der durch einen Kalkspathrhomboëder hindurchgehende Strahl directen Lichtes sich stets in zwei weisse Lichtbündel von gleicher Intensität theilt. So erscheint eine Flamme, durch einen solchen Rhomboëder betrachtet, immer doppelt und beide Lichtbilder zeigen die gleiche Stärke.

Huygens und *Newton* hatten früher schon gefunden, dass das durch einen isländischen Doppelspath hindurchgegangene Licht sich anders verhält, als das directe Licht. Man betrachte durch einen neuen Rhomboëder eines oder das andere der beiden eben besprochenen Lichtbilder, so wird 1) nicht immer Zweitheilung stattfinden und 2) werden bei vorkommender Zweitheilung die beiden neuen Bilder nicht mehr dieselbe Intensität besitzen. Das durch einen doppelbrechenden Krystall hindurch-

gegangene Licht ist also verschieden von dem natürlichen oder directen Licht. Dies vorausgesetzt, bewies *Malus*, dass die durch die Doppelbrechung an dem Lichte hervorgerufene Veränderung identisch ist mit derjenigen, welche die Reflexion an der Oberfläche durchsichtiger oder undurchsichtiger Körper verursacht; mit anderen Worten, dass beide, der ordentliche und der ausserordentliche Strahl, wie sie aus einem doppelbrechenden Krystall austreten, polarisirte Strahlen sind. Diese fruchtbaren Entdeckungen wurden von vorn herein von *Malus* so klar dargestellt, mit so viel Maasshalten und solcher Präcision in Versuch und Sprache, dass man beim Lesen der Abhandlungen meint, sie seien heute geschrieben. Doch war es ihm nicht vergönnt, sein Werk fortzusetzen: im Jahre 1812 raffte ihn ein früher Tod in einem Alter von 37 Jahren dahin. Zum Glück für die Wissenschaft nahmen zwei berühmte Physiker, *Biot* und *Arago*, beide damals jung und voll Thatkraft, seine Erbschaft auf, und sehr bald zeichneten sie sich durch glänzende Entdeckungen aus, indem sie dem neuen Wege folgten, den *Malus* der Wissenschaft erschlossen hatte. Im Jahre 1811 erkannte *Arago*, dass, wenn ein polarisirter Strahl senkrecht durch eine vertical zu ihrer Axe geschliffene Quarzplatte hindurchgeht, und nach diesem Durchgang durch einen Kalkspathrhomboëder analysirt wird, er stets bei allen Stellungen des Rhomboëders zwei Bilder giebt, und weiter, dass diese beiden Bilder in complementären Farben erscheinen. Erlaubt die Dicke des Spaths keine vollständige Trennung der beiden Strahlenbündel, so ist, da wo diese sich theilweise decken, das Bild weiss. Dieser Versuch zeigte eine zwiefache Anomalie gegenüber den gewöhnlichen Gesetzen bei doppelbrechenden Krystallen. Jeder andere einaxige Krystall, welcher senkrecht zu dieser Axe geschliffen ist, würde zwei weisse Bilder hervorgerufen haben, statt der farbigen, und bei zwei zu einander senkrechten Stellungen des Rhomboëders würde nur ein Bild entstanden sein.

Arago's Schlussfolgerung war, dass die Resultate der vorhergehenden Versuche genau die seien, welche stattfinden würden, wenn man annähme, dass die verschieden gefärbten Strahlen des weissen einfallenden Bündels bei dem Austreten aus der Quarzplatte in verschiedenen Ebenen polarisirt wären.

Arago kam nicht wieder auf diese glänzenden Versuche zurück. Ihre physikalischen Gesetze wurden sämmtlich von *Biot* seit 1813 ermittelt, indem er sie sorgfältig von allen denen trennte, mit denen *Arago* Gefahr lief, sie zu verwechseln.

Biot polarisirte nach einander jeden der einfachen Strahlen des Spectrums und fand, dass die ursprüngliche Polarisationsebene abgelenkt werde um einen Winkel, proportional der Dicke der Platte; dass dieser Winkel ein anderer für jede einfache Farbe sei und mit der Brechbarkeit nach einem bestimmten Gesetze wachse. Weiter machte *Biot* die sehr merkwürdige Beobachtung, dass von den aus den verschiedenen Quarzprismen erhaltenen Platten einige die Polarisationsebene nach rechts, andere dieselbe nach links ablenkten, genau nach den nämlichen Gesetzen.

Aber *Biot*'s grösste Entdeckung auf diesem Forschungsgebiete ist ohne Zweifel die von der Ablenkung der Polarisationsebene durch eine Menge natürlicher organischer Substanzen, durch Terpentinöl, durch Lösungen von Zucker, Kampher und Weinsäure. Die erste Mittheilung dieser Thatsachen findet sich in den Berichten der »Société philomatique« vom Dezember 1815.

Zum Verständniss dieser Vorlesung müssen wir besonders auf das Vorhandensein des Drehungsvermögens bei der Weinsäure aufmerksam machen und auf das Fehlen dieser Eigenschaft bei der Paraweinsäure, der Traubensäure, einer der Weinsäure isomeren Säure.

Es giebt also flüssige oder in Wasser gelöste, organische Substanzen, welche die Eigenschaft des Drehungsvermögens besitzen und in dieser Beziehung an den krystallisirten und festen Quarz erinnern. Allein es ist wichtig, hierbei zu bemerken, dass diese Analogie mit dem Quarz nur eine scheinbare ist. In beiden Fällen hat man es mit einer Ablenkung der Polarisationsebene zu thun, aber die Erscheinungen sind doch ganz verschiedene.

So lenkt der Quarz ab — doch muss er krystallisirt sein. In gelöstem oder in festem, aber unkrystallisirtem Zustande ist er ohne Wirkung. Ja, er muss nicht nur krystallisirt, sondern die Platten müssen senkrecht zur Axe geschliffen sein. Sobald man die Platte etwas nach der Richtung des Strahles neigt, wird die Ablenkung schwächer und hört zuletzt ganz auf.

Der Zucker lenkt ab (und was ich vom Zucker sage, bezieht sich auch auf alle jene anderen organischen Producte), aber der Zucker muss gelöst sein, oder fest und amorph, wie der Kandiszucker. Im krystallisirten Zustande war es unmöglich, eine Einwirkung zu beobachten.

Die Röhre mit der Zuckerlösung kann geneigt sein, bei gleicher Dicke ändert sich die Ablenkung nicht. Ja, mehr noch,

wenn man die Flüssigkeit durch ein Uhrwerk in heftige Bewegung setzt, bleibt die Erscheinung die gleiche.

So zog auch *Biot* von Anfang an mit aller Bestimmtheit den Schluss, dass die Einwirkung der organischen Körper eine dem Molekül, dem kleinsten Theilchen eigene sei und von seiner individuellen Constitution abhänge. Bei dem Quarz aber entsteht die Erscheinung aus der Art der Anordnung der krystallisirten Theilchen.

Dies sind, wenn ich mich so ausdrücken darf, die physikalischen Vorläufer der Untersuchungen, über die ich berichten will. Es folgen jetzt die mineralogischen Vorläufer.

II.

Die Hemiëdrie ist eine krystallographische Eigenthümlichkeit, die sich in ihrer äusseren Erscheinung sehr leicht erkennen lässt. Gehen wir z. B. von einer Mineralspecies aus, die regulär krystallisirt, so kann dieselbe, wie jeder weiss, verschiedene Formen annehmen, welche durch das Symmetriegesetz bestimmt sind, ein Gesetz, welches so natürlich ist, dass man es fast ein physikalisches Axiom nennen könnte. Dieses Gesetz sagt aus, dass man aus einer Form alle anderen zugehörigen Formen durch einen Kunstgriff finden kann, welcher darin besteht, alle identischen Theile gleichzeitig und in gleicher Weise zu verändern oder, wie *Romé de Lisle* sich ausdrückte, abzustumpfen. Man nennt übrigens identische Kanten diejenigen, in welchen sich identische Flächen unter denselben Winkeln schneiden, und identische Ecken solche, in welchen sich eine gleiche Zahl identischer Kanten schneiden. Im Würfel z. B. giebt es nur eine Art Ecken und nur eine Art Kanten. Wird eine der Ecken durch eine gegen die drei Würfelflächen in gleicher Weise geneigte Fläche abgestumpft, so findet dasselbe bei den sieben anderen Ecken statt, wie man dieses beim Alaun, bei der Blende und im Allgemeinen bei allen regulär krystallisirenden Körpern beobachten kann.

Betrachten wir jetzt ein gerades rhombisches Prisma, so sind die 8 Kanten der Endflächen identisch. Wird eine davon abgestumpft, so muss dasselbe bei den sieben anderen stattfinden. Die vier verticalen Kanten sind anders geartet und werden im Allgemeinen nicht gleichzeitig mit jenen acht verändert werden, und wenn es geschieht, so wird die Veränderung in anderer Weise eintreten, als bei jenen.

Diese Beispiele genügen, um das Symmetriegesetz und seine Anwendung zu verstehen.

Und nun ist es auch leicht, eine klare Vorstellung von der Hemiëdrie zu geben. Das Experiment hat schon lange dargethan, — schon *Hauy* kannte sehr berühmte derartige Fälle, — dass bisweilen nur die Hälfte identischer Theile in derselben Weise und gleichzeitig verändert sind. Dann spricht man von Hemiëdrie. So sollte der Würfel gleichzeitig an seinen acht Ecken verändert sein — er ist es aber bisweilen nur an vier. Ein bekanntes Beispiel dieser Art bietet uns der Boracit. Diese Veränderungen sind so beschaffen, dass, wenn man sich die abstumpfenden Flächen bis zum Verschwinden der Würfelflächen vergrössert denkt, ein reguläres Tetraëder entsteht. Hätte die Veränderung an den anderen vier Ecken stattgefunden, so wäre ein anderes regelmässiges Tetraëder entstanden, welches mit dem ersten identisch ist, mit ihm zur Deckung gebracht werden kann und sich nur durch seine Stellung auf dem Würfel von dem ersten unterscheidet.

Aehnliches finden wir auch bei unserem rhombischen Prisma. Bei einigen Species findet die Abstumpfung nur auf der Hälfte der Kanten statt, und auch hier liefern die abstumpfenden Flächen, die sich auf gegenüberliegenden Kanten bei jeder Endfläche und über Kreuz an den beiden Enden finden, wenn man sie gehörig verlängert, ein Tetraëder. Auch hier, wie beim Würfel sind zwei Tetraëder möglich, welche sich durch ihre Lagerung dem Prisma gegenüber unterscheiden lassen, je nachdem man die eine oder die andere Gruppe der abstumpfenden Flächen wachsen lässt. Aber hier sind die zwei Tetraëder nicht absolut identisch. Es sind asymmetrische Tetraëder, die sich nicht zur Deckung bringen lassen.

Diese Angaben mögen genügen zum Verständniss der Hemiëdrie und dessen, was man hemiëdrische Formen oder Flächen nennt.

Der Quarz ist eine der wenigen Mineralspecies, bei denen schon *Hauy* Hemiëdrie beobachtet hat. Jeder kennt die gewöhnliche Form dieses Minerals, es ist ein hexagonales Prisma mit einer hexagonalen Pyramide. Es ist klar, dass die von Prisma und Pyramide gebildeten Ecken unter einander identisch sind, und dass, wenn eine davon abgestumpft wird, dies bei den anderen auch der Fall sein sollte. Dies ist auch der Fall, und die betr. Fläche wird von den Mineralogen Rhombenfläche genannt.

Aber *Hauy* hat zuerst beobachtet, dass bei gewissen Krystallen eine davon sehr verschiedene Fläche auftritt, welche er als Fläche x bezeichnet, die eine geneigte Lage besitzt und doch nicht, wie es das Symmetriegesetz verlangen würde, doppelt vorkommt. Auch eine andere Eigenthümlichkeit dieser Krystalle ist den Krystallographen nicht entgangen: dass nämlich diese Fläche bald in dem einen Sinne, bald in dem anderen geneigt ist. *Hauy*, der es liebte, jeder Varietät einer Species einen besonderen Namen zu geben, hat die Quarzkrystalle, welche die Fläche x besitzen, als Plagiëder bezeichnet. Und zwar nennt man Rechtsplagiëder diejenigen Krystalle, welche bei einer bestimmten Orientirung die Fläche x nach rechts geneigt enthalten, während bei den Linksplagiëdern dieselbe Fläche nach der entgegengesetzten Seite geneigt ist.

Uebrigens kann man sich kaum etwas Zufälligeres denken, als das Vorkommen dieser Fläche. Bald kommt sie vor, bald auch nicht. Bei demselben Krystall finden sich Ecken, welche die Fläche x haben, während sie bei anderen, wo man sie auch zu erwarten hätte, fehlt. Manchmal findet man sogar Rechts- und Linksplagiëder an einer Form. Trotzdem sind die Krystallographen darüber einig, dass beim Quarz eine wirkliche Hemiëdrie, aber gleichzeitig im entgegengesetzten Sinne vorkommt.

Hier muss ich übrigens eine sehr geistvolle Ideenverknüpfung einschalten, welche Sir *John Herschell* der Royal Society von London im Jahre 1820 mittheilte.

Wie ich schon oben hervorhob, hat *Biot* die bemerkenswerthe Beobachtung gemacht, dass einige Quarzkrystalle die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts, andere dieselbe nach links drehen. *Herschell* hat nun *Biot*'s physikalische Beobachtung mit den krystallographischen Resultaten *Hauy*'s in Beziehung gebracht und der Versuch hat den Gedanken bestätigt, wonach diejenigen Quarzkrystalle, welche die Fläche x nach der einen Seite geneigt enthalten, also z. B. Rechtsplagiëder sind, auch alle in dem gleichen Sinne die Polarisationsebene des Lichtes drehen.

Damit habe ich Ihnen die hauptsächlichsten Thatsachen mitgetheilt, welche der Untersuchung, über die ich Ihnen berichten will, vorangegangen sind.

III.

Als ich anfing, mich mit eigenen Arbeiten zu befassen, beschäftigte ich mich eingehend mit dem Studium der Krystalle,

in der Voraussetzung, dass ich daraus für meine chemischen Untersuchungen Nutzen ziehen würde. Das einfachste Mittel hierzu erschien mir, eine etwas ausführliche Arbeit über Krystallformen meinen Studien zu Grunde zu legen, alle Messungen zu wiederholen, und meine Bestimmungen mit denen des Originals zu vergleichen. Im Jahre 1841 hatte *de La Provostaye*, dessen Gewissenhaftigkeit allbekannt ist, eine schöne Arbeit über die Krystallformen der Weinsäure, der Paraweinsäure und deren Salze veröffentlicht. Ich nahm diese Arbeit vor. Ich liess Weinsäure und deren Salze krystallisiren und untersuchte ihre Krystallformen. Aber während der Arbeit beobachtete ich, dass dem gelehrten Physiker eine sehr interessante Thatsache entgangen war. Bei allen weinsauren Salzen, die ich studirte, bemerkte ich unzweifelhafte Anzeichen von hemiëdrischen Flächen. Diese Eigenthümlichkeit der Tartrate war nicht sehr in die Augen fallend. Man kann sich das wohl denken, da sie bis dahin noch nicht beobachtet worden war. Aber wenn sie sich erst bei einem Krystall etwas zweifelhaft zeigte, gelang es mir immer, sie deutlicher zur Erscheinung zu bringen, indem ich wieder umkrystallisirte und dabei die Bedingungen etwas veränderte. Manchmal zeigten zwar die Krystalle alle Flächen, die das Gesetz der Symmetrie verlangt, aber die Hemiëdrie war doch noch an der ungleichen Entwickelung der einen Hälfte der Flächen zu erkennen. Dies sieht man z. B. bei dem gewöhnlichen Brechweinstein. Was die Schwierigkeit, die Hemiëdrie zu erkennen, erhöht, sind die so häufigen Unregelmässigkeiten der Krystalle, welche sich nie ganz frei entwickeln. Dadurch entstehen Verzerrungen, Krystallisationsunterbrechungen nach einer oder der anderen Richtung, durch Zufall verkümmerte Flächen etc. Der Nachweis der Hemiëdrie, besonders bei Krystallen, die in Laboratorien gezogen werden, verlangt im Allgemeinen ein sehr aufmerksames Studium. Dazu kommt noch, dass, wenn auch die Hemiëdrie bei einer Form möglich, wenn sie auch eine Eigenschaft der inneren Structur des Körpers ist, sie doch nicht äusserlich sichtbar zu sein braucht, eben so wenig, wie man bei jedem regulären Krystall alle Formen, die in das System gehören, vorfindet.

Wie dem auch sei — ich wiederhole es — ich fand alle Tartrate hemiëdrisch.

Diese Beobachtung wäre ohne die folgende wahrscheinlich unfruchtbar geblieben.

Angenommen: a, b, c seien die Axen der Krystallform

eines weinsauren Salzes; α, β, γ die Winkel der Krystallaxen. Diese Winkel sind gewöhnlich rechte, oder ein wenig geneigt. Ausserdem ist dies Verhältniss zweier Axen, z. B. von a zu b bei allen verschiedenen Tartraten ungefähr dasselbe, c allein weicht deutlich davon ab. Offenbar ist es eine Abart von Isomorphismus, welche sich bei allen Tartraten findet. Man könnte sagen, die Weinsäuregruppe überwiege und drücke ein gemeinsames Siegel diesen verschiedenen Formen auf, trotz der Verschiedenheit der anderen, die Zusammensetzung bedingenden Elemente.[1]

Daraus geht hervor, dass alle weinsauren Salze eine Gemeinschaft der Form haben und dass es möglich ist, sie ähnlich zu orientiren, wenn man die Stellung der Axen a und b unverändert lässt.

Vergleicht man nun diese Krystalle, nachdem sie in gleicher Weise orientirt sind, so findet man, dass die Anordnung der hemiëdrischen Flächen stets dieselbe ist.

Wir fassen diese Resultate, die der Ausgangspunkt aller meiner späteren Versuche geworden sind, in zwei Worte zusammen: Die Tartrate sind hemiëdrisch, und sie sind es in gleichem Sinne.

Indem ich mich nun leiten liess, einerseits durch die von *Biot* bei der Weinsäure und allen ihren Verbindungen entdeckte Thatsache der Existenz des molekularen Drehungsvermögens, andererseits durch die geistvolle Verknüpfung *Herschell*'s und drittens durch die gelehrten Ansichten von *Delafosse*, der die Hemiëdrie als Structurgesetz und nicht als zufällige Erscheinung der Krystallisation auffasst, schloss ich auf das Vorhandensein einer Beziehung zwischen der Hemiëdrie der Tartrate und ihrem Drehungsvermögen.

Es ist hierbei wichtig, genau den Gedankengang zu verfolgen:

Hauy und *Weiss* erkennen, dass beim Quarz hemiëdrische Flächen vorkommen, und dass diese Flächen bei gewissen Individuen rechts liegen, bei anderen links. *Biot* seinerseits findet, dass sich die Quarzkrystalle in Bezug auf ihre optischen Eigenschaften ebenfalls in zwei Gruppen theilen; die einen lenken die Polarisationsebene nach rechts ab, die anderen, denselben Gesetzen folgend, nach links. Nun kommt *Herschell*, findet zwischen beiden bis dahin isolirten Thatsachen den verbindenden Gedanken und sagt: Die Plagiëder der einen Art lenken nach der einen Richtung ab, die der anderen Art lenken nach der entgegengesetzten Richtung ab.

Ich für mein Theil finde nun, dass alle Tartrate plagiëdrisch sind, wenn ich mich so ausdrücken darf, und dass sie es alle in derselben Art sind. Ich durfte demnach annehmen, dass hier wie beim Quarz zwischen Hemiëdrie und Circularpolarisation Wechselwirkung stattfinde. Trotzdem durften die einschneidenden Unterschiede zwischen der Circularpolarisation des Quarzes und der der Weinsäure, auf die ich vorhin aufmerksam gemacht habe, nicht vernachlässigt werden.

So sind wir denn, Dank der neuen Thatsachen und deren Beziehungen zu einander, wie ich sie eben angeführt habe, zu einer Hypothese gelangt (denn mehr ist es noch nicht) über eine Wechselbeziehung zwischen Hemiëdrie und Drehungsvermögen bei den Tartraten.

Da ich sehr wünschte, durch das Experiment eine Stütze für diese Speculation zu finden, war mein erster Gedanke, zu untersuchen, ob die sehr zahlreichen krystallisirbaren organischen Substanzen, welche molekuläres Drehungsvermögen besitzen, hemiëdrische Krystallformen haben, woran trotz *Herschell*'s Combination noch Niemand gedacht hatte. Dieses Studium hatte den gewünschten Erfolg.

Ich untersuchte die Krystallformen der Traubensäure (Paraweinsäure) und ihrer Salze, deren Verhalten dem polarisirten Lichte gegenüber schon von *Biot* als ein ganz inactives constatirt worden war. — Keine derselben erwies sich als hemiëdrisch.

So gewann der Gedanke einer Wechselbeziehung zwischen Hemiëdrie und molekulärem Drehungsvermögen der natürlichen organischen Produkte neuen Boden.

Bald gelang es mir, ihn durch eine unerwartete Entdeckung klar zu legen.

IV.

Es ist nöthig, dass ich Sie zuerst mit einer höchst bemerkenswerthen Notiz von *Mitscherlich* bekannt mache, die der französischen Academie der Wissenschaften von *Biot* vorgelegt worden ist. Ich lasse sie hier wörtlich folgen:

»Das traubensaure und das weinsaure Natron-Ammoniak-Doppelsalz haben dieselbe chemische Zusammensetzung, dieselbe Krystallform mit den gleichen Winkeln, dasselbe specifische Gewicht, dieselbe Doppelbrechung und in Folge dessen bilden ihre optischen Axen den gleichen Winkel. Ihre wässrigen Lösungen haben die gleiche Refraction. Aber das gelöste wein-

saure Salz lenkt die Polarisationsebene ab, und das traubensaure Salz ist indifferent, wie dies *Biot* für die ganzen Salzreihen gefunden hat. Aber«, fügt *Mitscherlich* hinzu, »Natur und Zahl der Atome, ihre Anordnung und ihre Entfernung von einander sind dieselben in beiden Körpern«.

Diese Notiz hatte mich zur Zeit ihrer Veröffentlichung besonders beschäftigt. Ich war damals Schüler der École Normale, studirte mit Musse die schönen Untersuchungen über die Molekularconstitution der Körper und war, wie ich wenigstens glaubte, dazu gekommen, die von den Physikern und Chemikern allgemein angenommenen Principien zu verstehen. Jene eben angeführte Notiz verwirrte alle meine Begriffe.

Welche Genauigkeit in allen Einzelheiten! Giebt es zwei gründlicher untersuchte, besser in all ihren Eigenschaften verglichene Körper? Aber konnte es bei dem bisherigen Stande der Wissenschaft zwei so ähnliche Körper geben, ohne dass sie identisch seien? *Mitscherlich* sagt uns selbst, was er aus dieser Aehnlichkeit folgern muss:

»Die Natur, die Zahl, die Anordnung und die Entfernung der Atome von einander ist dieselbe«. Ist dem so, was wird dann aus der so strengen Definition der chemischen Art, so wichtig für die Zeit, in der sie erschien, die uns *Chevreuil* im Jahre 1823 gegeben? »Bei zusammengesetzten Körpern ist die Species eine Ansammlung von, ihrer Natur, ihrer Proportion und der Anordnung ihrer Elemente nach, identischer Einzelwesen«.

Kurz, die Notiz von *Mitscherlich* war mir als eine Hauptschwierigkeit für unsere Art der Auffassung der Körper in Erinnerung geblieben.

Es wird jetzt Jeder begreifen, dass ich dieser Notiz von *Mitscherlich* aus dem Jahre 1844 gedachte, als ich mich aus den oben angeführten Gründen mit einer möglichen Wechselwirkung zwischen der Hemiëdrie der Tartrate und ihrem Drehungsvermögen beschäftigte. Sofort dachte ich, *Mitscherlich* wird sich in einem Punkt geirrt haben. Offenbar hat er nicht gesehen, dass sein weinsaures Doppelsalz hemiëdrisch ist, während das paraweinsaure Salz es nicht ist. Verhält sich die Sache so, so haben seine Resultate gar nichts Merkwürdiges mehr; ausserdem hätte ich dann das beste Kriterium meiner Hypothese über eine Wechselbeziehung zwischen Hemiëdrie und Drehungsvermögen.

Ich nahm also das Studium der Krystallformen der beiden *Mitscherlich*'schen Salze wieder auf. Ich fand allerdings, dass das

weinsaure Salz, wie alle anderen von mir bisher untersuchten Tartrate, hemiëdrisch ist, aber auffallender Weise zeigte sich auch das paraweinsaure Salz hemiëdrisch. Nur neigten sich die hemiëdrischen Flächen, die bei dem Tartrat alle nach derselben Richtung liegen, im Paratartrat bald nach rechts, bald nach links. Trotz des vollkommen Unerwarteten, das in diesem Resultate lag, verfolgte ich nichts desto weniger meinen Gedanken. Ich trennte sorgfältig die rechtshemiëdrischen Krystalle von den linkshemiëdrischen und beobachtete die Lösungen beider, jede für sich, im Polarisationsapparat. Da sah ich mit ebenso grosser Ueberraschung wie Freude, dass die rechtshemiëdrischen Krystalle die Polarisationsebene nach rechts, die linkshemiëdrischen dieselbe nach links ablenkten, und dass, wenn ich eine gleiche Menge beider Krystalle nahm, die aus ihnen gemischte Lösung für das Licht inactiv blieb durch gegenseitige Compensation der beiden gleichen, aber in entgegengesetztem Sinne wirkenden Drehungen.

Ich gehe also von der Paraweinsäure aus; ich erhalte auf gewöhnliche Weise das Natron-Ammoniak-Doppelsalz und aus der Lösung scheiden sich nach einigen Tagen Krystalle ab, welche so genau dieselben Winkel und denselben Anblick zeigen, dass der berühmte Krystallograph *Mitscherlich* trotz seiner auf das genaueste und sorgfältigst ausgeführten Messung nicht den geringsten Unterschied entdecken kann. Trotzdem ist die Anordnung der Moleküle in den beiden Salzen ganz verschieden. Dies beweist sowohl das Drehungsvermögen als die Asymmetrie der Krystalle. Beide Arten Krystalle sind isomorph, und isomorph mit dem entsprechenden Tartrate. Doch zeigt sich hier der Isomorphismus mit einer noch nicht beobachteten Eigenthümlichkeit. Es ist der Isomorphismus zweier asymmetrischer Krystalle in Bild und Spiegelbild. Dieser Vergleich trägt der Erscheinung in ganz richtiger Weise Rechnung. In der That, wenn ich mir die hemiëdrischen Flächen der einen und der anderen Sorte bis zu ihrer gegenseitigen Begegnung verlängert denke, so erhalte ich zwei entgegengesetzt-asymmetrische Tetraëder, die sich nie decken können, trotz der Identität aller ihrer entsprechenden Theile. Daraus durfte ich schliessen, dass ich durch die Krystallisation des Natron-Ammoniak-Doppelsalzes der Traubensäure zwei asymmetrisch isomorphe Gruppen getrennt hatte, die in der Traubensäure mit einander vereinigt waren. Nichts ist einfacher, als zu beweisen, dass diese zwei Krystallsorten zwei verschiedene Salze vorstellen, aus denen zwei verschiedene Säuren dargestellt werden können.

Man verfährt wie in allen solchen Fällen, schlägt jedes Salz durch Blei- oder Barytsalz nieder und isolirt dann die Säuren durch Schwefelsäure. Das Studium dieser Säuren bietet ein ungeheures Interesse; ich kenne kein grösseres.

Doch bevor ich es beschreibe, gestatten Sie mir, hier einige Rückblicke in Betreff ihrer Entdeckung einzuschalten.

V.

Die Veröffentlichung dieser Thatsachen brachte mich natürlich in Beziehung mit Herrn *Biot*, der nicht geringe Zweifel an der Genauigkeit derselben hegte. Da er darüber der Academie berichten sollte, liess er mich kommen, um unter seinen Augen die verschiedenen Versuche zu wiederholen. Er übergab mir Traubensäure, die er selbst vorher untersucht und dem polarisirten Licht gegenüber ganz inactiv gefunden hatte. Ich stellte in seiner Gegenwart daraus das Natron-Ammoniak-Doppelsalz dar, wozu er Natron und Ammoniak ebenfalls selbst zu liefern gewünscht hatte. Die Flüssigkeit wurde in einem seiner Arbeitsräume zum langsamen Verdunsten aufgestellt, und als 30—40 Gramm Krystalle ausgeschieden waren, liess er mich wieder nach dem Collège de France rufen, um unter seinen Augen die rechts- und linksdrehenden Krystalle zu sammeln und ihrem krystallographischen Charakter nach von einander zu scheiden, indem er mich bat, die Erklärung zu wiederholen, dass die Krystalle, die ich zu seiner rechten Seite legen würde, nach rechts und die anderen nach links ablenken würden. Nachdem dies geschehen, erklärte er, selbst das Uebrige ausführen zu wollen. Er bereitete die sorgfältig abgewogenen Lösungen und im Augenblick, wo er sie im Polarisationsapparat beobachten wollte, rief er mich wieder in sein Arbeitszimmer. Er brachte zuerst die interessanteste Lösung in den Apparat, die, welche nach links ablenken sollte. Ohne die Ablesung zu machen, schon durch den Anblick der Farbennüancen der beiden Gesichtshälften (im *Soleil*'schen Saccharimeter) erkannte er, dass eine deutliche Linksdrehung vorhanden war. Da ergriff der sichtbar bewegte Greis meine Hand und sagte: »Mein liebes Kind, ich habe die Wissenschaft mein Leben lang so geliebt, dass ich mein Herz vor Freude klopfen höre«.

Meine Herren, Sie werden diese persönlichen Erinnerungen, die niemals in meinem Gedächtnisse verblasst sind, verzeihen. In unserer Zeit, unseren Gewohnheiten folgend, wird man solches

in einer wissenschaftlichen Abhandlung vermeiden; aber es schien mir für einen mündlichen Vortrag berechtigt, und vielleicht ist gerade das biographische Interesse solcher Erinnerungen einer der Vorzüge, die aus dieser Art des Unterrichts, wie ihn die chemische Gesellschaft heute einführt, erwachsen.

Uebrigens liegen hier mehr als persönliche Erinnerungen vor. Zur Freude des Gelehrten kam bei Herrn *Biot* noch die grosse Genugthuung hinzu, seine Voraussetzung verwirklicht zu sehen. Seit länger als 20 Jahren hatte Herr *Biot* sich vergebens bemüht, die Chemiker zu seiner Ansicht zu bekehren, dass das Studium des Rotationsvermögens eines der sichersten Mittel biete, in die Erforschung der Molekularconstitution der Körper tiefer einzudringen.

VI.

Kommen wir auf die zwei Säuren zurück, welche aus jenen beiden Sorten Krystallen gebildet werden, die beim Verdunsten des Natron-Ammoniak-Doppelsalzes entstehen. Ich sagte schon, nichts ist interessanter, als das Studium dieser Säuren.

In der That, diejenige Säure, welche aus dem rechtshemiëdrischen Doppelsalze entsteht, lenkt nach rechts ab und ist identisch mit der gewöhnlichen Weinsäure. Die andere lenkt nach links ab, wie das Salz, dem sie entspricht. Die Grösse der Ablenkung der Polarisationsebene dieser beiden Säuren ist genau die gleiche. Die Rechtssäure folgt in ihrer Ablenkung besonderen Gesetzen, die noch kein activer Körper gezeigt hat. Die Linkssäure zeigt dieselben Gesetze in entgegengesetztem Sinne, ohne dass man jemals den geringsten Unterschied wahrnimmt.

Und hier der Beweis, dass die Traubensäure die Verbindung beider Säuren, Aequivalent zu Aequivalent ist. Wenn man, wie ich es hier vor Ihren Augen thue, die gleichen Gewichtsmengen etwas concentrirter Lösungen der beiden mit einander mischt, so erfolgt ihre Verbindung unter Wärmeentwicklung. Die Flüssigkeit erstarrt durch eine reichliche Krystallisation von Traubensäure, die mit der natürlichen Traubensäure identisch ist*).[2]

Alle chemischen und krystallographischen Eigenschaften der einen Säure kann man auch an der anderen unter denselben Bedingungen nachweisen, und in allen Fällen erhält man identische Produkte, die sich aber nicht gegenseitig decken können; es

*) Dieser schöne Versuch rief den Beifall des Auditoriums hervor.

sind Produkte, die sich gleichen, wie die rechte Hand der linken. Es sind dieselben Formen, dieselben Flächen, dieselben Winkel, Hemiëdrie in beiden Fällen. Ihr einziger Unterschied liegt in der Neigung der hemiëdrischen Flächen nach rechts, resp. nach links, und in der Richtung ihres Drehungsvermögens.

VII.

Es erhellt aus der Gesammtheit dieser Thatsachen, dass wir es mit zwei isomeren Körpern zu thun haben, deren allgemeine Beziehungen von molekularer Gleichheit und Ungleichheit wir kennen.

Erinnern Sie sich der Definition für die chemische Art, wie ich sie oben angegeben habe? Es ist die Zusammenfassung aller Individuen, welche aus denselben Elementen in denselben Zusammensetzungs- und Lagerungsverhältnissen bestehen. Alle Eigenschaften der Körper sind Functionen dieser Factoren, und der Zweck aller unserer Forschungen ist der, durch die Untersuchung jener Eigenschaften zur Kenntniss dieser Factoren zu gelangen.

Bei den isomeren Körpern sind die Elemente und ihre Zusammensetzungsverhältnisse dieselben, die Atomlagerung allein ist eine andere. Das grosse Interesse an der Isomerie liegt in der Einführung des Princips, wonach die Körper schon durch eine andere Lagerung der Atome in ihren chemischen Molekülen deutlich verschieden sein können und es auch wirklich sind.

Doch gab es keine isomeren Körper, von denen wir die Beziehungen der molekularen Anordnungen zu einander gekannt hätten. Diese Lücke wird zum ersten Mal ausgefüllt durch die Entdeckung der Constitution der Traubensäure und der gegenseitigen Beziehungen der Rechts- und Linksweinsäure. Wir wissen in der That einerseits, dass die Molekülanordnungen der beiden Weinsäuren asymmetrisch sind, und andererseits, dass sie streng dieselben sind, mit der einzigen Ausnahme, dass sie Asymmetrie im entgegengesetzten Sinne zeigen. Sind die Atome der Rechtssäure in der Form einer rechtsgedrehten Spirale gruppirt, oder stehen sie an der Spitze eines unregelmässigen Tetraëders, oder sind sie nach dieser oder jener asymmetrischen Anordnung disponirt? Das wissen wir nicht. Aber was keinem Zweifel unterliegen kann, ist, dass wir es mit einer asymmetrischen Anordnung zu thun haben, deren Bilder sich gegenseitig nicht decken können. Ebenso sicher ist, dass sich die Atome der Linkssäure gerade in entgegengesetzter Gruppirung befinden.

Endlich wissen wir, dass die Traubensäure durch die Vereinigung dieser zwei Gruppen von umgekehrt angeordneten asymmetrischen Atomen entsteht.

Von nun an bietet die Erkenntniss der chemischen und physikalischen Aehnlichkeiten und Verschiedenheiten, welche diesen Lagerungen, deren Beziehungen zu einander wir kennen, entspricht, ein besonderes Interesse und giebt der Molekularmechanik feste Grundlagen. Sie gestattet uns, die Beziehungen zwischen physikalischen und chemischen Eigenschaften und molekularer Lagerung festzustellen, die ihre eigene Existenz bestimmt, oder umgekehrt gestattet sie uns, von ihren Eigenschaften auf die erste Ursache zu schliessen. Diese allgemeinen Beziehungen der Eigenschaften und der correspondirenden Lagerungen lassen sich folgendermaassen zusammenfassen:

1. Wenn die Elementaratome organischer Produkte asymmetrisch gruppirt sind, zeigt die Krystallform der Körper jene molekulare Asymmetrie durch eine sich nicht deckende Hemiëdrie.

Somit ist die Ursache der Hemiëdrie erkannt.

2. Die Existenz dieser Molekular-Asymmetrie zeigt sich ferner durch ein optisches Drehungsvermögen.

Dadurch ist die Ursache dieses Drehungsvermögens ebenfalls erkannt*).

3. Wenn die sich nicht deckende Molekular-Asymmetrie in zwei einander entgegengesetzten Formen auftritt, wie dies bei den Rechts- und Links-Weinsäuren und allen ihren Derivaten der Fall ist, so sind die chemischen Eigenschaften dieser identischen, aber optisch entgegengesetzten Körper genau dieselben, woraus folgt, dass diese Art der Gegenüberstellung und Aehnlichkeit das gewöhnliche Spiel der chemischen Affinitäten nicht stört.

Ich irre mich: in Betreff des letzteren Punktes muss ich eine Einschränkung machen: eine wichtige, sehr lehrreiche Einschränkung. Die Zeit würde mir aber heute fehlen, um sie mit Musse, wie es sich gehört, zu entwickeln. Sie wird in der nächsten Vorlesung Berücksichtigung finden.

*) *Fresnel*, mit einem jener genialen Blicke, deren er so viele hatte, sah in gewisser Weise diese Ursache des Drehungsvermögens vorher. Er drückt sich in einer Abhandlung aus dem Jahre 1825, Bd. 28 der Annales de Chimie et de Physique folgendermaassen aus: »Der Bergkrystall zeigt optische Erscheinungen, die sich mit dem vollständigen Parallelismus der molekularen Linien nicht vereinigen lassen, und die eine fortschreitende und regelmässige Ablenkung dieser Linien bei dem Uebergang eines Schnittes durch die Mitte nach dem folgenden anzudeuten scheint«.

Zweiter Vortrag.

I.

Meine Herren!

Untersucht man in Bezug auf ihre Formen und die Wiederkehr ihrer identischen Theile irgend welche Körper, so erkennt man bald, dass sie sich in zwei grosse Klassen theilen lassen mit folgenden Merkmalen: Die einen geben ein Spiegelbild, das sich ganz mit dem Urbild decken kann, das Spiegelbild der anderen vermag dies auf keine Weise, obgleich es getreulich all seine Einzelheiten wiedergiebt: eine gerade Treppe, ein Zweig mit zweizeiligen Blättern, ein Kubus, der menschliche Körper sind Beispiele für die erste Klasse von Körpern. Eine gewundene Treppe, ein Zweig mit spiralförmigem Blätterstand, eine Schraube, eine Hand, ein unregelmässiger Tetraëder sind Formen der zweiten Gruppe. Diese letzteren haben keine Symmetrieebene.

Andererseits wissen wir, dass die zusammengesetzten Körper Aggregate identischer Moleküle sind, welche letztere selbst wieder aus einer Ansammlung von elementaren Atomen bestehen, vertheilt nach Gesetzen, durch welche ihre Natur, ihre Proportion und ihre Anordnung bestimmt werden. Das Individuum jedes zusammengesetzten Körpers ist sein chemisches Molekül, und dieses ist eine Gruppe von Atomen, die nicht beliebig durch einander laufen, sondern in einer sehr bestimmten Anordnung zu einander stehen. Das ist die Auffassung aller Physiker über die Constitution der Körper.

Dies einmal erkannt, wäre es sicher sehr merkwürdig gewesen, wenn die Natur, die sich in ihren Effekten so mannigfaltig zeigt, und deren Gesetze die Existenz so vieler Arten von Körpern gestattet, uns nicht in den Atomgruppen der zusammengesetzten Moleküle die eine und die andere jener zwei Kategorien dargestellt hätte, in die sich die materiellen Dinge überhaupt theilen lassen. Es wäre mit anderen Worten erstaunlich gewesen, wenn es unter allen chemischen Substanzen, den natürlichen und den künstlichen nicht auch Individuen geben sollte mit sich deckendem und solche mit sich nicht deckendem Spiegelbilde.

Es verhält sich in der That so, wie vorauszusehen war; alle chemischen Verbindungen ohne Ausnahme zerfallen ebenfalls in zwei Klassen, in die mit sich deckendem und in die mit sich nicht deckendem Spiegelbild.

II.

Es ist leicht nachzuweisen, dass dies eine berechtigte Consequenz ist, die aus meinem ersten Vortrag folgen muss. Um sie ganz klar zu legen, werde ich kurz die Hauptbedingungen der entscheidenden Ursachen wiederholen, mit denen ich den vorigen Abschnitt geschlossen habe.

Ich stelle mit Hülfe der natürlichen Paraweinsäure das Natron-Ammoniak-Doppelsalz dar. Es scheidet sich in schönen Krystallen ab.

Beobachtet man im Polarisationsapparat die Lösung irgend einer Menge des Doppelsalzes, so bietet sie kein Zeichen eines Drehungsvermögens, und indem man die Säure aus dem sie enthaltenden Salz darstellt, erhält man wieder die Paraweinsäure, mit derjenigen identisch, aus der sie entstanden. Bis hierher ist alles einfach und natürlich und man möchte glauben, es mit der Krystallisation eines gewöhnlichen Salzes zu thun zu haben. Dies ist aber nicht der Fall.

Nehmen Sie eine andere Portion derselben Krystalle und untersuchen Sie sie einzeln. Sie werden finden, dass die Hälfte die Form des Modells hat, das ich Ihnen hier zeige und welches sich durch eine nicht deckbare Hemiëdrie auszeichnet, die andere Hälfte die entgegengesetzte Form, identisch mit der ersten in all ihren resp. Theilen und trotzdem mit ihr nicht zur Deckung zu bringen. Trennt man dann die zwei Sorten Krystalle, um sie jede für sich aufzulösen, so findet man, dass eine der beiden Lösungen das polarisirte Licht nach rechts, die andere nach links ablenkt und beide um einen gleich grossen Winkel.

Stellt man schliesslich durch die gewöhnlichen chemischen Mittel die Säuren aus diesen zwei Krystallsorten dar, so erkennt man, dass die eine mit der gewöhnlichen Weinsäure identisch ist, und dass die andere ihr in jeder Hinsicht gleicht, ohne mit ihr identisch zu sein. Sie stehen zu einander in denselben Beziehungen, wie die Salze, aus denen sie dargestellt sind. Sie gleichen sich wie die rechte Hand der linken, oder besser noch, wie zwei unregelmässige asymmetrische Tetraëder, und dieselben Analogien und dieselben Verschiedenheiten kehren bei allen

ihren Derivaten wieder. Was man mit der einen thut, kann man mit der anderen unter denselben Bedingungen wiederholen, und die daraus entstehenden Produkte zeigen stets dieselben Eigenschaften, mit dem einzigen Unterschiede, dass bei dem einen die Polarisationsebene nach rechts, bei dem anderen nach links abgelenkt wird, und dass die Formen der entsprechenden Arten, obgleich sie in allen Einzelheiten identisch sind, sich nicht decken können.

Alle diese so klaren, so demonstrativen Thatsachen führen uns dazu, die allgemeinen äusseren Charaktere dieser Säuren und ihrer Verbindungen ihren individuellen chemischen Molekülen zuzuschreiben. Sich dem verschliessen, hiesse die klarsten Regeln der Logik verachten. So gelangen wir zu folgenden Schlüssen: 1) das Molekül der Weinsäure, wie es auch sonst beschaffen sei, ist asymmetrisch, und von einer Asymmetrie, die sich mit ihrem Spiegelbilde nicht deckt. Das Molekül der Links-Weinsäure wird gerade durch die entgegengesetzte Atomgruppe gebildet. An welchen Eigenschaften werden wir die Existenz der molekularen Asymmetrie erkennen? Einerseits an der sich nicht deckenden Hemiëdrie, andererseits und hauptsächlich an dem optischen Drehungsvermögen, sobald sich der Körper in Lösung befindet.

Lassen Sie uns jetzt, diese Principien vorausgesetzt, alle natürlichen oder künstlichen Körper untersuchen, so werden wir leicht finden, dass eine Menge von ihnen sowohl Hemiëdrie als molekulares Drehungsvermögen besitzt, und dass alle anderen uns weder die eine noch die andere dieser Eigenschaften zeigen.

Ich hatte demnach recht zu sagen, die hinreichende und nothwendige Consequenz meiner ersten Vorlesung kann in folgender Weise gezogen werden:

Alle Körper (ich gebrauche hierbei diese Bezeichnung im chemischen Sinne) theilen sich in zwei grosse Klassen: in die Körper, die sich mit ihrem Spiegelbild decken, und in diejenigen, die sich mit ihrem Spiegelbild nicht decken; in Körper mit asymmetrischen Atomgruppen und solche mit symmetrischen Atomgruppen.

III.

Hier begegnen wir einer Erscheinung, welche wohl geeignet wäre, unsere Aufmerksamkeit zu erregen, auch wenn man sie einzeln für sich, unabhängig von der Gesammtheit der nachfolgenden Schlüsse betrachtet:

Alle künstlichen Körper und alle Mineralien zeigen nämlich ein sich deckendes Spiegelbild. Im Gegensatz dazu sind die Mehrzahl der natürlichen organischen Substanzen (ich könnte beinahe sagen alle, wenn ich nur die anzuführen hätte, welche eine Hauptrolle im Pflanzen- und Thierleben spielen), alle für das Leben wichtigste Substanzen sind asymmetrisch, und zwar von jener Asymmetrie, die veranlasst, dass ihr Spiegelbild sich nicht mit dem Urbild decken kann.

Bevor ich weiter gehe, will ich einige Einwürfe widerlegen, welche sich Ihnen aufdrängen müssen.

IV.

Da ist z. B. der Quarz, würden Sie sagen. Wir haben doch in der ersten Vorlesung gehört, dass der Quarz die beiden Sorten von Asymmetrie zeigt, die Hemiëdrie der Krystallform, wie sie *Hauy* beobachtete, und das Drehungsvermögen, das *Arago* entdeckt hat. Trotzdem fehlt es an jeder molekularen Asymmetrie. Um dies zu verstehen, müssen wir etwas weiter in die Erkenntniss der Erscheinungen, die uns beschäftigen, vordringen. Wir werden ausserdem noch dabei die Erklärung der Aehnlichkeiten und der Unterschiede finden, die wir schon vorher zwischen dem Quarz und den natürlichen organischen Produkten bemerkt haben.

Gestatten sie mir, Ihnen auf ziemlich grobe, aber im Grunde richtige Weise die Struktur des Quarzes und die der natürlichen organischen Produkte klar zu machen. Stellen Sie sich eine gewundene Treppe vor, deren Stufen Würfel oder andere Gegenstände mit sich deckendem Spiegelbild sind. Zerstören Sie die Treppe und die Asymmetrie ist verschwunden. Die Asymmetrie der Treppe war nur eine Folge der Art der Zusammenstellung dieser elementaren Stufen. So verhält es sich mit dem Quarz. Der Quarzkrystall ist die fertige Treppe. Er ist hemiëdrisch; dem entsprechend wirkt er auf das polarisirte Licht. Wird aber der Krystall aufgelöst, geschmolzen, auf irgend eine Weise in seiner physikalischen Struktur zerstört, so ist seine Asymmetrie auch nicht mehr vorhanden, und natürlich schwindet jede Wirkung auf das polarisirte Licht; wie es z. B. bei einer Alaunlösung der Fall ist.

Stellen Sie sich dagegen dieselbe gewundene Treppe vor, deren Stufen aus unregelmässigen Tetraëdern gebildet werden. Zerstören Sie die Treppe, und die Asymmetrie wird fortbestehen,

weil Sie es mit einer Gesammtheit von Tetraëdern zu thun haben. Sie können jede beliebige Lage erhalten, aber jeder von ihnen hat seine eigene Asymmetrie. So ist es mit den organischen Körpern, wo alle Moleküle eine eigene Asymmetrie haben, die sich in der Form des Krystalls ausspricht. Wenn der Krystall durch Auflösung zerstört wird, so entsteht daraus eine für das polarisirte Licht aktive Flüssigkeit, weil sie aus Molekülen besteht, die zwar in keiner festen Stellung zu einander beharren, von denen aber jedes einzelne eine gleiche, wenn auch nicht nach allen Richtungen gleich starke Asymmetrie hat.

V.

Der Quarz ist also nicht molekular asymmetrisch, und bis jetzt kennen wir kein Mineral, welches eine molekulare Asymmetrie besitzt. Ich habe gesagt, dass man diese Ansicht auch auf die künstlichen Körper, die des Laboratoriums ausdehnen müsse. Auch hierbei könnte man noch einige Bedenken haben. Man könnte z. B. einwenden, dass der natürliche Kampher, der asymmetrisch ist, künstlich eine ebenfalls asymmetrische Kamphersäure giebt; dass die Asparaginsäure, die durch eine künstliche Reaction aus dem Asparagin entsteht, ebenso asymmetrisch ist, wie das Asparagin, und ich könnte noch viele solche Beispiele anführen. Doch wird es für Niemand zweifelhaft sein, dass die Kamphersäure und die Asparaginsäure ihre eigene Asymmetrie dem Kampher und dem Asparagin verdanken. Sie war in den Ausgangskörpern vorhanden und ist aus diesen, mehr oder weniger durch Substitution verändert, auf die Derivate übergegangen. Es giebt sogar keine besseren Beweise für die Beständigkeit des primären Typus in einer Reihe von Derivaten, die durch einen gemeinsamen Ursprung mit einander verwandt sind, als die Fortdauer der optischen Eigenschaft.

Wenn ich behaupte, dass noch keine künstliche Substanz mit molekularer Asymmetrie bekannt ist, so spreche ich von künstlichen Substanzen im eigentlichen Sinne des Wortes, welche in allen ihren Theilen aus mineralischen Elementen gebildet werden, oder von nicht asymmetrischen Körpern stammen. Z. B.: Der Alkohol ist nicht asymmetrisch, sein Molekül würde, wenn wir es isoliren und untersuchen könnten, im Spiegel ein Bild zeigen, das sich mit ihm deckt. Nun ist aber nicht ein Derivat des Alkohols asymmetrisch. Ich könnte die Beispiele dieser Art bis ins Unendliche vermehren.[3]

Es geht noch weiter: Nehmen Sie einen asymmetrischen Körper, welcher es auch sei, und Sie können sicher sein, dass die Asymmetrie desselben schwindet, sobald Sie ihn nur etwas energischen chemischen Reaktionen aussetzen. So ist die Weinsäure asymmetrisch. Die Pyroweinsäure ist es nicht mehr; die Aepfelsäure ist asymmetrisch, und die von *Pelouze* entdeckte Maleïnsäure und die Fumarsäure sind es nicht mehr. Gummi ist asymmetrisch, die Schleimsäure ist es nicht mehr.

Die künstlichen Körper haben also keine molekulare Asymmetrie, und ich wüsste keinen tiefer gehenden Unterschied zwischen den Körpern, die unter dem Einfluss des Lebens entstehen, und den anderen, als gerade diesen. Bleiben wir hierbei noch etwas stehen, denn Sie werden im Laufe dieses Vortrages immer mehr die physiologische Seite dieser Studien hervortreten sehen. Wiederholen wir die Hauptklassen der natürlichen, organischen Körper:

Zellulose, Stärke, Gummi, Zucker . . . Weinsäure, Aepfelsäure, Chinasäure, Gerbsäure . . . Morphium, Codëin, Chinin, Strychnin, Brucin . . . Terpentinöl, Citronenöl . . . Albumin, Fibrin, Gelatine. Alle diese natürlich vorkommenden Körper sind molekular asymmetrisch. Alle Lösungen dieser Körper besitzen Drehungsvermögen, das nothwendige und hinreichende Merkmal, um ihre Asymmetrie festzustellen, selbst wenn, falls die Möglichkeit der Krystallisation nicht vorhanden, die Hemiëdrie als Erkennungsmittel dieser Eigenschaft fehlen würde.

Jene Tabelle enthält alle wichtigsten Substanzen des pflanzlichen und thierischen Organismus.

Es giebt viele natürliche Substanzen, die nicht asymmetrisch sind. Aber kann man sie mit demselben Recht natürliche nennen, wie die anderen? Muss man nicht in Körpern, wie Oxalsäure, Salicylaldehyd, Fumarsäure etc. Derivate der eigentlichen natürlichen Substanzen sehen, durch eben solche Reaktionen entstanden, wie die, welche wir im Laboratorium vornehmen? Diese Produkte scheinen mir für den pflanzlichen Organismus dasselbe zu sein, was der Harnstoff, die Harnsäure, das Kreatin, das Glycocoll für den thierischen Organismus ist; viel eher Zersetzungsprodukte als Durchgangsprodukte, wenn ich so sagen darf. Es wäre sehr interessant, diesen Gesichtspunkt experimentell zu verfolgen.

Nehmen wir noch hinzu, dass viele scheinbar nicht asymmetrische Körper von der Beschaffenheit der Traubensäure sein könnten. Es fehlt noch ein Wort in der chemischen Nomenclatur,

um die Thatsache auszudrücken, dass durch Compensation der zwei entgegengesetzten Asymmetrien eine doppelte Asymmetrie entsteht, deren Wirkung verdeckt wird.

Die zwei Annahmen über die gewöhnliche Asymmetrie der unmittelbaren organischen Principien und über das Fehlen dieser Eigenschaft bei allen Körpern der todten Natur gestatten uns jetzt, unsere Auffassung über diese merkwürdige Molekulareigenschaft zu erweitern und zu präcisiren.

VI.

Im Jahre 1850 theilte Herr *Dessaignes*, dessen erfindungsreiche Geschicklichkeit allen Chemikern bekannt ist, der Academie mit, dass es ihm gelungen sei, das saure-äpfelsaure Ammoniak in Asparaginsäure zu verwandeln. Dieser Fortschritt bestätigte die wichtigen Resultate, welche *Piria* einige Jahre früher erhalten hatte. Herrn *Piria* war es gelungen, das Asparagin und die Asparaginsäure in Aepfelsäure überzuführen. *Dessaignes* zeigte seinerseits, dass man aus der Aepfelsäure Asparaginsäure regeneriren könne.

Bis hierher ist Alles bei *Dessaignes'* Beobachtung ganz selbstverständlich, sogar vom optischen Standpunkt aus. Denn ich meinerseits hatte erkannt, dass das Asparagin, die Asparaginsäure und die Aepfelsäure auf das polarisirte Licht aktiv wirken. Der chemische Uebergang des einen Körpers in den anderen hatte nichts Ueberraschendes.

Einige Monate später kam *Dessaignes* einen Schritt weiter. Er veröffentlichte, dass nicht nur saures-äpfelsaures Ammoniak, sondern auch die Ammoniaksalze der Fumar- und Maleïnsäure die Eigenschaft haben, sich durch Wärme in Asparaginsäure zu verwandeln.

Hierin sah ich eine Unmöglichkeit. Ja, wenn sich die Sache so verhielt, wie *Dessaignes* sie darstellte, hätte der gewandte Chemiker eine Entdeckung gemacht, deren Wichtigkeit er sich nicht träumen liess.

Ich hatte in der That beobachtet, dass die Fumarsäure, Maleïnsäure und alle ihre Salze für das polarisirte Licht inaktiv sind; war es Herrn *Dessaignes* also wirklich gelungen, ihre Ammoniaksalze in Asparaginsäure zu verwandeln, so hatte er zum ersten Mal aus nicht asymmetrischen Verbindungen asymmetrische Körper dargestellt.

Mir aber schien die Annahme wahrscheinlicher, dass die

Asparaginsäure von *Dessaignes* sich von der natürlichen Asparaginsäure durch das Fehlen des molekularen Rotationsvermögens unterscheide. Zwar hatte *Dessaignes* sorgfältig die Eigenschaften der künstlichen Säure mit denen der natürlichen verglichen und hatte sie, wie er sagte, identisch gefunden. Ich aber wusste besser als irgend einer durch das Beispiel von *Mitscherlich*, über das ich in der ersten Vorlesung gesprochen, welch' heikle Sache der Nachweis von Identitäten chemischer Körper bei Untersuchungen ist, bei denen oft die grösste Aehnlichkeit der Eigenschaften die tiefgehendsten Verschiedenheiten verbirgt. Ich zögerte deshalb nicht anzunehmen, dass die neue von *Dessaignes* verkündete Thatsache der Bestätigung bedürfe.

Es lag mir so viel daran, diese Frage aufzuklären, in Voraussicht der Resultate, die ich sogleich die Ehre haben werde Ihnen vorzuführen, dass ich sofort nach Vendôme reiste, wo ich Herrn *Dessaignes* meine Bedenken vorlegte. Er händigte mir sogleich eine Probe seiner Säure ein. Nach meiner Rückkehr nach Paris erkannte ich nun wirklich, dass die Säure des Herrn *Dessaignes* nur eine Isomere der natürlichen Asparaginsäure ist, d. h. der Säure, die man aus dem Asparagin erhält; und sie unterscheidet sich von dieser, wie ich vorausgesehen hatte, durch ihr Drehungsvermögen, welches bei der künstlichen Säure ganz fehlte, bei der natürlichen ebenso zweifellos vorhanden war. Aber alle anderen physikalischen und chemischen Eigenschaften zeigten die grösste Analogie, so grosse, dass *Dessaignes*, der durch keine voreingenommene Idee auf seiner Hut war, auf die wirkliche Identität beider Substanzen geschlossen hatte.

Was mich am meisten bei dem Studium der neuen Verbindung interessirte (welche an und für sich keine sehr hervorragenden krystallisirenden Derivate lieferte), war ihre Verwandlung in Aepfelsäure. Man weiss ja, dass *Piria*, wie ich oben schon angeführt, seit lange die Mittel angegeben hat, das Asparagin und die Asparaginsäure in Aepfelsäure überzuführen, und ich hatte mich durch die genauesten Versuche überzeugt, dass die Aepfelsäure identisch ist mit der der Vogelbeeren, der Aepfel, der Weintrauben und des Tabaks.

Ich benutzte also das Verfahren von *Piria* bei der neuen Säure und verwandelte sie wirklich in eine neue, der natürlichen sehr ähnliche Aepfelsäure, ja jener natürlichen so ähnlich, dass es dem Chemiker schwer fallen würde, sie zu unterscheiden, selbst wenn er ihre wirkliche Verschiedenheit vorher gewusst hätte; nur hatte diese Aepfelsäure gar keine Wirkung auf das polarisirte Licht und ebenso verhielten sich alle ihre Salze.

Bei dem Vergleich gewisser Derivate dieser zwei Aepfelsäuren tritt das wirkliche, relative molekulare Anordnungsverhältniss dieser merkwürdigen Isomerie nicht so hervor, aber bei anderen zeigt es sich ganz augenscheinlich. Betrachten wir z. B. das gewöhnliche saure Kalksalz der Aepfelsäure und das entsprechende inaktive. Ihre chemische Zusammensetzung ist genau dieselbe, und ihre Krystallformen sind ganz die gleichen, mit dem Unterschiede, dass die aktive Form vier kleine hemiëdrische Flächen zeigt, die bei der inaktiven stets fehlen. Daraus folgt, dass das Spiegelbild des aktiven Krystalls sich mit diesem nicht decken kann, während das des inaktiven absolut identisch und mit dem Urbild deckbar ist. In Bezug auf alles Andere, was nicht hemiëdrische Flächen sind, haben wir vollständige Gleichheit beider Formen.

Wer könnte hiernach noch über die Beziehungen der Molekularanordnungen dieser beiden Salze im Zweifel sein? Ist es nicht klar, dass wir es hier mit einer, der natürlichen identischen Aepfelsäure zu thun haben mit Unterdrückung ihrer molekularen Asymmetrie?

Es ist die aufgedrehte, natürliche Aepfelsäure, wenn ich mich so ausdrücken darf. Wenn die natürliche Säure in Bezug auf ihre Atomlagerung eine gewundene Treppe darstellt, so ist die künstliche Aepfelsäure dieselbe Treppe mit denselben Stufen. aber gerade, anstatt spiralförmig.

Man könnte sich fragen, ob die neue Aepfelsäure nicht die Parasäure dieser Reihe sei, d. h. die Verbindung der Rechts- und Links-Aepfelsäure. Das ist sehr wenig wahrscheinlich, denn in diesem Falle hätte man nicht nur aus einem inaktiven Körper einen aktiven gemacht, sondern man hätte daraus deren zwei, einen rechts-, und einen linksdrehenden dargestellt.[4]

Uebrigens habe ich auch erkannt, dass es ebenso, wie es eine asymmetrische, inaktive Aepfelsäure giebt, eine nicht asymmetrische, inaktive Weinsäure existirt, die von der Traubensäure sehr verschieden ist, und die man nicht in eine rechts- und eine linksdrehende Weinsäure spalten kann. Man kann nicht mehr zweifeln, dass man es hier mit einer nicht asymmetrisch gewordenen Rechts- oder Links-Weinsäure zu thun hat.

Ebenso habe ich den inaktiven Amylalkohol entdeckt, von dem sich eine ganze Reihe inaktiver Produkte ableiten lassen, die der Reihe des aktiven Amylalkohols entsprechen.

So finden wir uns denn, Dank der Entdeckung der inaktiven Körper, im Besitz einer fruchtbaren Idee: Eine Substanz ist

asymmetrisch, rechts- oder linksdrehend; durch gewisse Vorgänge von isomeren Veränderungen, die man suchen und für jeden einzelnen Fall entdecken muss, kann sie ihre molekulare Asymmetrie verlieren, sich aufdrehen, um ein grobes Gleichniss zu gebrauchen, und ihre Atome so anordnen, dass sie sich mit ihrem Spiegelbild deckt. Auf solche Weise bietet jede asymmetrische Substanz vier Variationen, oder besser vier deutliche Unterabtheilungen dar: den rechtsdrehenden Körper, den linksdrehenden Körper, die Verbindung des rechts- und linksdrehenden, und den Körper, der weder rechts- noch linksdrehend ist, noch durch die Vereinigung dieser beiden gebildet wird.[5]

VII.

Dieser allgemeine Schluss der vorhergegangenen Studien wirft ein neues Licht auf unsere Ideen über die molekulare Mechanik. Wir erkennen daraus, dass, wenn die natürlichen, unter dem Einfluss des vegetabilen Lebens entstandenen, organischen Körper gewöhnlich asymmetrisch sind, im Gegensatz zu den Mineralien und synthetischen Körpern, diese Anordnung der elementaren Theilchen keine Bedingung für die Existenz des Moleküls ist, dass die gewundene organische Gruppe sich aufdrehen kann und dann den allgemeinen Charakter der künstlichen oder mineralischen Körper annimmt. Dagegen scheint es nur logisch anzunehmen, dass diese letzteren fähig sind, gleich den natürlichen Körpern ihre Atome asymmetrisch anzuordnen. Die Bedingungen ihrer Entstehung müssen aber erforscht werden.

Als letzte Betrachtung und um das Vorhergehende zusammen zu fassen, können wir sagen, die Gruppen der elementaren Atome, aus denen die zusammengesetzte Materie besteht, können zwei verschiedene Zustände annehmen, den beiden allgemeinen Typen entsprechend, auf die man alle materiellen Körper zurückführen kann. Die Form der Gruppe ist eine mit sich deckendem Spiegelbild, oder eine mit sich nicht deckendem. Aber der letzte Typus zeigt zwei Formen, weil sein Antipode eben so gut wie er selbst bestehen kann. Man muss demnach den Fall der Vereinigung dieser zwei entgegengesetzten Typen hinzufügen, welcher an das paarweise Auftreten identischer und sich nicht deckender Glieder der höheren Thiere erinnert. So giebt es also wirklich für die Atomgruppen, aus denen die Materie besteht, vier bemerkenswerthe Anordnungen. Alle unsere Versuche müssen dahin zielen, sie für jede einzelne Gattung darzustellen.

In fast all diesen Betrachtungen ist so viel logische Nothwendigkeit, dass es beinahe unmöglich erscheint, sie in Zweifel zu ziehen.

Wie kann man sich z. B. der Annahme erwehren, dass ein rechtsdrehender Körper seinen linken Antipoden haben muss, nachdem wir jetzt die Bedeutung des rechts- und linksdrehenden Charakters kennen. Das hiesse bezweifeln, dass ein unregelmässiges Tetraëder sein Gegenbild habe, dass zu einer rechtsdrehenden Schraube ein linkes Gegenstück und zu einer rechten Hand eine linke gehört.

Und daher würden die elementaren Bestandtheile aller lebenden Wesen eine der jetzigen entgegengesetzte Asymmetrie annehmen, wenn die geheimnissvolle Kraft, der die Asymmetrie der natürlichen Körper entspringt, sich in ihrem Sinne oder ihrer Richtung ändern würde. Vielleicht würde sich uns dann eine neue Welt offenbaren. Wer könnte die Organisation lebender Wesen vorhersehen, wenn die Cellulose, rechtsdrehend wie sie ist, linksdrehend würde, wenn das linksdrehende Albumin des Blutes sich in rechtsdrehendes verwandelte? Dies sind Geheimnisse, die der Zukunft unermessliche Arbeit vorbehalten und von heute an die ernstesten Ueberlegungen in der Wissenschaft beanspruchen.[6]

VIII.

Da es aber der Chemie bis jetzt nicht möglich gewesen ist, asymmetrische Körper darzustellen, so könnte man fürchten, dass es uns für immer versagt bliebe, die Art der Gewinnung der Antipoden natürlicher organischer Substanzen zu finden. Glücklicherweise ist diese Furcht übertrieben. Ich habe denn auch in der That gefunden, dass man durch gewöhnliche chemische Manipulationen, wie Wärmewirkung, von einem rechtsdrehenden Körper zu einem linksdrehenden gelangen kann und umgekehrt. So verwandelt sich die Rechtsweinsäure beim Erhitzen unter bestimmten Bedingungen, deren Erörterung hier zu weitläufig wäre, in eine Linksweinsäure oder richtiger in Traubensäure. Und umgekehrt unter genau denselben Bedingungen wird die Linksweinsäure rechtsdrehend.

Hier sind 10—12 Gramm ganz reiner Linksweinsäure, die ich auf diese Weise erhalten habe. Ihre Darstellung hat mich viel Mühe gekostet. Doch wünschte Herr *Biot* gerade die Dispersion dieser, durch ihre Entstehung so bemerkenswerthen

Linksweinsäure zu untersuchen. Er wollte selbst die ziemlich hohen Kosten der Operation tragen, denn die Umwandlung beruht auf der Anwendung von Cinchonin- und Chinintartraten und die Base geht verloren, weil das Salz so hoch erhitzt werden muss, dass sie dabei zerstört wird.

Durch diesen Versuch habe ich genügend Traubensäure gewonnen, um daraus zwölf Gramm Links-Weinsäure darzustellen, welche im umgekehrten Sinne ganz genau dieselben optischen Eigenschaften gezeigt hat, wie die Weinsäure.

Man wird stets jede analoge Verwandlung eines asymmetrischen natürlichen Körpers in seinen »Gegenkörper« (Antipoden) als einen grossen Fortschritt der organischen Chemie betrachten müssen.

IX.

Am Schlusse meines ersten Vortrages habe ich auf Beobachtungen hingewiesen, denen wir jetzt alle Aufmerksamkeit widmen müssen, die sie verdienen. Diese Beobachtungen beziehen sich auf den Vergleich der chemischen und physikalischen Eigenschaften optisch-isomerer Körper. Ich habe schon die vollkommene Identität dieser Eigenschaften betont, wobei jedoch die Umkehrung der krystallinischen Form und der Richtung des optischen Drehungsvermögens ausgeschlossen werden müssen. Physikalische Beschaffenheit, Krystallglanz, Löslichkeit, specifisches Gewicht, einfache oder Doppel-Brechung, alles dies ist nicht nur sehr ähnlich, sondern identisch in der strengsten Auffassung des Wortes.

Diese Identität des Verhaltens ist um so bemerkenswerther, als sie sich unter bestimmten, unten näher zu bezeichnenden Umständen in ihr gerades Gegentheil verwandelt.

Wir haben gesehen, dass man alle künstlichen oder natürlich-chemischen Verbindungen, mineralische oder organische in zwei grosse Klassen theilen muss: symmetrische Verbindungen mit sich deckendem Spiegelbild und asymmetrische mit sich nicht deckendem Spiegelbild.

Dies festgestellt, besteht die Identität der Eigenschaften bei den zwei Weinsäuren und ihren Derivaten so lange, als man sie nur mit Körpern der ersten Kategorie zusammenbringt, wie z. B. mit Kali, Natron, Ammoniak, Kalk, Baryt, Anilin, Alkohol, den Aetherarten, kurz mit allen Körpern ohne Asymmetrie, ohne Hemiëdrie und ohne Wirkung auf das polarisirte Licht.

Unterwirft man sie dagegen der Wirkung von Körpern der

zweiten Klasse, z. B. des Asparagins, Chinins, Strychnins, Brucins, Albumins, Zuckers u. s. w. oder anderer asymmetrischer Körper, wie sie selbst, so treten ganz andere Erscheinungen auf. Die Löslichkeit wird eine andere. Wenn Verbindung eintritt, so unterscheiden sich die Produkte durch Krystallform, durch specifisches Gewicht, durch Krystallwassergehalt, durch Veränderlichkeit beim Erwärmen, und zwar gerade so, wie sich die entferntesten Isomeren von einander unterscheiden können.

So tritt also die molekulare Asymmetrie der Körper als ein wichtiges Agens zur Veränderung der Affinitäten auf. Den beiden Weinsäuren gegenüber verhält sich das Chinin nicht wie das Kali und zwar nur deshalb nicht, weil es asymmetrisch ist und das Kali nicht. Die Asymmetrie zeigt sich also, wie gesagt, hier als eine Eigenschaft, die an sich fähig ist, die chemischen Affinitäten zu verändern. Ich glaube nicht, dass irgend eine frühere Entdeckung so tief in die Mechanik des Problems über die Entstehung chemischer Verbindungen eingedrungen ist.

Versuchen wir, uns diese Gleichheiten und Ungleichheiten durch ein Bild klar zu machen. Man denke sich eine rechts- und eine linksdrehende Schraube, jede für sich in zwei identische und geradfaserige Holzblöcke eingetrieben. Alle mechanischen Bedingungen beider Systeme werden dieselben sein; dies wird jedoch in dem Augenblick aufhören, wo dieselben Schrauben in Blöcke eindringen, die selbst entweder rechts- oder linksschraubenförmig sind.

X.

Hier möchte ich eine sehr interessante Anwendung der mitgetheilten Thatsachen einschalten.

Die Erkenntniss, dass Salze der Rechts- und Links-Weinsäure nur durch das Drehungsvermögen ihrer Base so verschiedene Eigenschaften annehmen können, berechtigte zu der Hoffnung, dass diese Verschiedenheit selbst durch chemische Kräfte veranlasst werde, die im Stande sind, die gegenseitige Affinität der beiden Säuren aufzuheben, und folglich ein Mittel bieten, die Traubensäure in ihre Componenten zu spalten. Ich habe viele vergebliche Versuche in dieser Richtung angestellt, aber ich habe endlich das Ziel erreicht mit Hülfe zweier neuer isomerer Basen aus dem Chinin und dem Cinchonin, die ich sehr leicht aus diesen darstellen kann: des Chinicins und des Cinchonicins.

Ich stelle das traubensaure Cinchonicin dar, indem ich

zunächst die Base neutralisire und dann noch einmal so viel Säure hinzufüge. Die ersten sich ausscheidenden Krystalle sind vollkommen reines links-weinsaures Cinchonicin. Das ganze Rechts-Tartrat bleibt in der Mutterlauge, da es leichter löslich ist; nach und nach krystallisirt auch dieses aus, aber in ganz anderen Formen wie das Links-Tartrat. Man sollte glauben, es mit zwei ganz verschiedenen Salzen von ungleicher Löslichkeit zu thun zu haben.

XI.

Ich darf hier nochmals auf das Interesse hinweisen, welches die Verschiedenheit optisch isomerer Körper asymmetrischen Kräften gegenüber darbietet. Sie führt uns zu Ideen über jene geheimnissvolle Ursache, welche die asymmetrische Lagerung der Atome organischer Substanzen bedingt. Woher kommt diese Asymmetrie? Warum tritt gerade diese auf, und nicht die entgegengesetzte?

Erinnern Sie sich mit mir jener Zeit, in der ich die absolute Identität der physikalischen und chemischen Eigenschaften der correspondirenden rechts- und links-drehenden Körper erkannt, aber noch keine Idee, nicht einmal eine Ahnung von möglichen Verschiedenheiten dieser Körper hatte. Erst mehrere Jahre später bin ich zur Erkenntniss auch dieser Unterschiede gelangt.

Es war mir damals unbegreiflich, wie die Natur im Stande sei, einen rechtsdrehenden Körper zu produciren, ohne seinen entsprechenden linksdrehenden, denn dieselben Kräfte, welche bei der Bildung des Rechts-Weinsäuremoleküls in Thätigkeit waren, hätten auch, wie mir schien, das Linksmolekül hervorbringen müssen, und es hätte dann nur Paraweinsäure gegeben.

Warum überhaupt rechte und linke Moleküle, warum nicht nur symmetrische von der Art der anorganischen?

Es giebt sicherlich Ursachen für dies merkwürdige Spiel der molekularen Kräfte, wenn es auch schwierig ist, sie auf eine klare Weise zu definiren. Ich glaube mich aber nicht zu täuschen, wenn ich behaupte, dass wir einen ihrer wichtigsten Charaktere kennen. Ist es nicht nothwendig und auch hinreichend anzunehmen, dass im Augenblick, wo der pflanzliche Organismus entsteht, eine asymmetrische Kraft wirksam ist? Denn wir haben eben gesehen, dass nur in einem einzigen Falle die Rechtsmoleküle von ihrem linken Antipoden abweichen, in dem Falle, in dem sie Einwirkungen asymmetrischer Art unterworfen werden.

Existiren vielleicht solche asymmetrische Wirkungen, kos-

mischen Einflüssen unterworfen, im Licht, in der Elektricität, im Magnetismus, in der Wärme? Stehen sie vielleicht in Zusammenhang mit der Erdbewegung, mit den elektrischen Strömen, durch welche die Physiker die magnetischen Pole der Erde erklären? Wir sind heute noch nicht einmal im Stande, die geringsten Vermuthungen darüber aufzustellen.

Aber ich halte den Schluss auf die Existenz von asymmetrischen Kräften bei der Entstehung natürlicher organischer Produkte für durchaus geboten, während diese Kräfte in unseren synthetischen Reaktionen fehlen oder ohne Einfluss auf dieselben sind, entweder des schnellen Verlaufs jener Reaktionen halber, oder aus irgend einer anderen unbekannten Ursache.

XII.

Wir kommen endlich zu einem letzten Versuch, der hinter keinem der vorangegangenen an Interesse zurücktritt, durch den Beweis, den er uns für den Einfluss der Asymmetrie auf die Lebenserscheinungen liefert. Soeben haben wir gesehen, wie die Asymmetrie die chemischen Affinitäten modificirt; doch handelte es sich nur um mineralische, künstliche Reactionen, und man weiss, mit welcher Vorsicht man bei der Anwendung der im Laboratorium erhaltenen Resultate auf die Lebenserscheinungen zu Werke gehen muss. Deshalb habe ich auch all die allgemeineren Gesichtspunkte, die ich Ihnen hier vorgetragen, zurückgehalten, bis ich auf das Sicherste erkannt hatte, dass die molekulare Asymmetrie auf die chemischen Affinitäten modificirend einwirke, nicht nur bei den Reaktionen der organischen Natur, sondern auch bei denen physiologischer Art, bei den Gährungen.

Das merkwürdige Phänomen, auf das ich anspiele, ist das folgende:

Man weiss seit längerer Zeit durch die Beobachtung eines deutschen Fabrikanten chemischer Produkte, dass der unreine weinsaure Kalk, so lange er noch organische Substanzen anderer Art enthält, während des Sommers beim Stehen unter Wasser gähren kann und dabei verschiedene Produkte liefert. Diese Thatsache nahm ich als Ausgangspunkt und versetzte das gewöhnliche rechts-weinsaure Ammoniak auf folgende Weise in Gährung: Ich nehme ganz reines krystallisirtes Salz, löse es auf und setze der Flüssigkeit eine sehr klare Lösung von Albuminaten zu. Ein Gramm trockenes Albuminat genügt für

hundert Gramm Tartrat. Dabei ereignet es sich sehr oft, dass die Flüssigkeit augenblicklich in Gährung geräth. Ich sage: sehr oft, aber ich könnte hinzufügen, dass dies immer der Fall ist, wenn man der Lösung eine sehr kleine Menge derjenigen Flüssigkeiten hinzusetzt, bei denen es gelungen war, eine freiwillige Gährung zu erzielen.

Bis hierher bietet die Erscheinung nichts besonderes. Es ist ein gährendes Tartrat, also eine bekannte Thatsache.

Bringen wir aber das traubensaure Ammoniak unter dieselben Bedingungen, so geht es auch in Gährung über. Man beobachtet dabei dieselbe Hefe und alles deutet darauf hin, dass die Dinge ebenso verlaufen, wie bei dem Rechts-Tartrat. Verfolgt man jedoch den Gang der Operation mit Hülfe des Polarisationsapparates, so erkennt man sehr bald die tiefgehenden Verschiedenheiten zwischen beiden Versuchen. Die anfangs inaktive Flüssigkeit wird deutlich linksdrehend, was nach und nach zunimmt und ein Maximum erreicht. Dann wird die Gährung unterbrochen. Es findet sich nun keine Spur mehr von Rechts-Weinsäure in der Flüssigkeit, welche eingedampft und mit dem gleichen Volumen Alkohol vermischt eine schöne Krystallisation von linksweinsaurem Ammoniak liefert.

Zwei verschiedene Dinge sind bei dieser Erscheinung zu beachten: Wie bei jeder wahren Gährung wird eine Substanz chemisch verändert und dem entsprechend entwickelt sich ein Organismus, der zu den Pilzen gehört. Andererseits, und gerade darauf glaube ich in diesem Augenblick Ihre Aufmerksamkeit lenken zu müssen, schont die Hefe, welche die Gährung des Rechts-Salzes verursacht, das Links-Salz, trotz der absoluten Identität der physikalischen und chemischen Eigenschaften beider, so lange man sie nicht asymmetrischen Einflüssen unterwirft.

Hier haben wir also eine Einwirkung der, der organischen Materie eigenen molekularen Asymmetrie auf einen physiologischen Vorgang, und zwar wirkt sie ein, indem sie die chemischen Affinitäten verändert. Es kann nicht im geringsten zweifelhaft sein, dass die einzige und ausschliessliche Ursache des Unterschiedes in der Erscheinung der Gährung der Rechts-Weinsäure gegenüber, durch die molekulare Anordnung der Links-Weinsäure hervorgerufen ist.

Auf diese Art wird in die physiologischen Studien die Idee des Einflusses der molekularen Asymmetrie der natürlichen organischen Produkte eingeführt, dieses wichtigen Merkmals, welches vielleicht die einzige streng abgegrenzte Scheidewand bildet,

welche man heute zwischen der Chemie der todten und der lebenden Natur ziehen kann.

XIII.

Dies ist, meine Herren, die Zusammenfassung der Arbeiten, die ich beauftragt war, Ihnen vorzutragen.

Sie werden im Laufe des Vortrages verstanden haben, warum ich ihm den Titel gab: »Ueber die Asymmetrie bei natürlich vorkommenden organischen Verbindungen«. Ich habe in der That eine Theorie der molekularen Asymmetrie aufgestellt, eines der wichtigsten, ganz überraschenden Kapitel der Wissenschaft, welches der Physiologie neue, entfernte aber bestimmte Horizonte eröffnet.

Ich fälle dieses Urtheil über die Resultate meiner eigenen Untersuchungen, ohne dass sich in den Ausdruck meines Gedankens irgend ein Gefühl der Selbstgefälligkeit des Entdeckers mischt. Der Himmel verhüte, dass sich jemals auf diesem Katheder persönlicher Ehrgeiz breit mache! Diese Vorträge sind berufen, Abschnitte aus der Geschichte der Chemie darzustellen, und wir, die Vortragenden, müssen daher von einem Geiste der Würde und Unparteilichkeit durchdrungen sein, wie ihn nur die wahre Liebe zur Wissenschaft einflösst. —

Anmerkungen.

1) *Zu Seite* 10. Hier zeigt sich *Pasteur* als Vorgänger *P. Groth*'s, indem er ganz deutlich die sog. Morphotropie voraussieht. Uebrigens ist er darin nicht der Erste, sondern vor ihm hat schon *Laurent* ganz ähnliche Beobachtungen gemacht und ähnliche Schlüsse gezogen. (Vergl. namentlich *Laurent*, Méthode de Chimie, Paris 1854.)

2) *Zu Seite* 15. Nach *Berthelot* und *Jungfleisch* verbinden sich verdünnte Lösungen von Rechts- und Linksweinsäure nicht und geben keine Wärmeentwicklung. *Jahn* bestätigte dies kürzlich.

3) *Zu Seite* 22. Diese Ansicht ist heute nicht mehr richtig. Es ist in neuerer Zeit möglich geworden, und zwar in einer ganzen Reihe von Fällen, Körper künstlich aus nicht asymmetrischen darzustellen, welche molekulare Asymmetrie und optisches Drehungsvermögen besitzen. Schon wenige Wochen. nachdem diese Vorträge gehalten worden waren, im April 1860 gelang es *Perkin* und *Duppa*, aus Bernsteinsäure eine Weinsäure darzustellen, von der *Pasteur* die Identität mit Traubensäure nachwies. Da nun aber *Pasteur* selbst die Spaltung der letzteren in Rechts- und Links-Weinsäure gelehrt hatte, so war damit schon die obige Ansicht, wonach optisch aktive Körper mit molekularer Asymmetrie nicht künstlich herstellbar seien, widerlegt. Kurze Zeit darauf hat *Löwig* synthetisch die Traubensäure aus Oxalsäure gewonnen. Allein *Pasteur* gab seinen Widerspruch nicht auf und selbst dann nicht, als *Jungfleisch* aus dem von *Pasteur* selbst als nicht asymmetrisch bezeichneten Alkohol (s. o.) Bernsteinsäure und daraus Traubensäure und die beiden Weinsäuren gewann. Jetzt, nachdem so viele optisch aktive Körper künstlich erhalten wurden, nachdem namentlich auch optisch aktives Coniin (*Ladenburg* 1886) und Traubenzucker, der alle Eigenschaften des natürlichen, auch sein optisches Drehungsvermögen besitzt (*E. Fischer*, 1890), synthetisch dargestellt sind, wird wohl *Pasteur* seinen Widerspruch aufgegeben haben.

4) *Zu Seite* 26. Hier hat sich *Pasteur* geirrt. Diese künstliche Aepfelsäure ist wirklich die der Traubensäure entsprechende Para-Aepfelsäure.

5) *Zu Seite* 27. Diese Behauptung ist nach den neueren Ansichten von *Le Bel* und *van't Hoff* nicht mehr richtig. Die Anzahl der Isomeren bei Körpern mit molekularer Asymmetrie hängt danach von der Anzahl der sog. asymmetrischen Kohlenstoffatome ab, d. h. derjenigen Kohlenstoffatome, welche mit ihren vier verschiedenen Valenzen an vier verschiedene Atome oder Atomgruppen gebunden sind. So giebt es bei der Aepfelsäure nur drei Isomere, bei der Weinsäure deren vier, aber weit mehr bei complicirteren Körpern, wie z. B. bei dem Zucker.

6) *Zu Seite* 28. Man ist der Lösung dieses Problems durch die jüngsten, überaus wichtigen Arbeiten von *E. Fischer* um einen wesentlichen Schritt näher gekommen. Dieser will jetzt wirklich statt des gewöhnlichen rechtsdrehenden Traubenzuckers seinen linksdrehenden Antipoden als Nahrungsmittel verwerthen. (Vergl. Ber. d. chem. Gesch. Bd. 23. pag. 2114.)

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

14 DAY USE
RETURN TO DESK FROM WHICH BORROWED
LOAN DEPT.
This book is due on the last date stamped below, or on the date to which renewed.
Renewed books are subject to immediate recall.
8 DEC'59ER
LD 21A–50m-4,'59
(A1724s10)476B
General Library
University of California
Berkeley

Nr. 14. C. F. (
etc.
» 15. Théod
1. Hä
» 16. ——
» 17. A. Bra
Gemei
1 Taf.
» 18. Die Al
u. C. I
» 19. Üb. d.
(1782)
(1839).
» 20. Chr. I
mel.
» 21. W. Hi
Elektr
W. O
» 22. Woeh
Herau
» 23. W. Hi
der El
W. O
» 24. Galil
über
im Te
Oett
» 25. ——
23 Fi
A.
(P
» 26
(148
» 28. L. Pa
nisch
Lad
In
Bunsen u. R
Cannizzaro,
Univ
tua.
Kepler, Aus

Lambert, J. H., Photometrie. Herausg. von E. Anding (München).

Lavoisier u. Laplace, Über die Wärme.

Mitscherlich, Abhandlung üb. d. Isomorphismus. Herausg. von G. Wiedemann (Leipzig).

Neumann, F., Die mathem. Gesetze der inducirten elektrischen Ströme. II. Herausg. von C. Neumann (Leipzig).

Wilhelmy, Ludw., Üb. d. Gesetz, nach welchem die Einwirkung der Säuren auf den Rohrzucker stattfindet. Herausg. von W. Ostwald (Leipzig).

Wilhelm Engelmann.